

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-228453

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

G02F 1/13  
B41M 5/26  
G11B 7/0045  
G11B 7/24

(21)Application number : 2000-040327

(71)Applicant : NATL INST OF ADVANCED

INDUSTRIAL SCIENCE &

TECHNOLOGY METI

TAMAOKI NOBUYUKI

MATSUDA HIROO

RICOH CO LTD

(22)Date of filing :

17.02.2000

(72)Inventor :

SUGIMOTO HIROYUKI

FUTAMURA YOSHIROU

TOYOSHIMA NOBUAKI

TAMAOKI NOBUYUKI

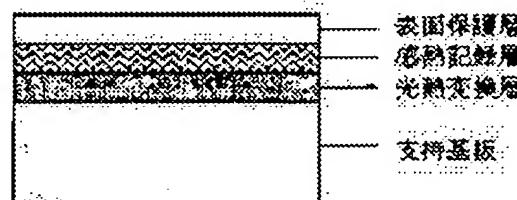
MATSUDA HIROO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM FOR MULTICOLOR RECORDING AND OPTICAL RECORDING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium for multicolor recording utilizing a cholesteric liquid crystalline material and an optical recording device utilizing the medium.

SOLUTION: The optical recording medium for multicolor recording and the optical recording device are characterized by at least comprising a thermosensitive recording layer capable of recording a cholesteric glass phase consisting of a helical molecular ordering fixed by rapid cooling of a cholesteric liquid crystalline phase formed in a heated state and a thermo-optical conversion layer which absorbs light and generates heat,



by making the thermo-optical conversion layer capable of recording on the thermosensitive recording layer utilizing heat generation due to absorption of irradiating light corresponding to information recorded on the conversion layer and by having characteristics to absorb read-out light, passing through the recorded cholesteric glass phase, incident from the thermosensitive recording layer side.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-228453

(P2001-228453A)

(43)公開日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
G 02 F 1/13	1 0 2	G 02 F 1/13	1 0 2 2 H 0 8 8
	5 0 5		5 0 5 2 H 1 1 1
B 41 M 5/26		G 11 B 7/0045	Z 5 D 0 2 9
G 11 B 7/0045		7/24	5 1 6 5 D 0 9 0
7/24	5 1 6		5 3 8 A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-40327(P2000-40327)

(71)出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(22)出願日 平成12年2月17日 (2000.2.17)

(74)上記1名の復代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

(71)出願人 597072486

玉置 信之

茨城県つくば市並木2丁目305-101

(71)出願人 597072464

松田 宏雄

茨城県つくば市上ノ室1966番地8

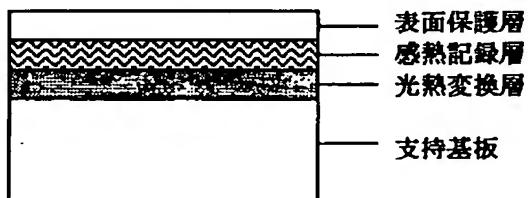
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多色記録用光記録媒体および光記録装置

(57)【要約】

【課題】 コレスティック液晶性材料を用いた多色記録用光記録媒体および該媒体を用いた光記録装置の提供。

【解決手段】 加熱状態で形成したコレスティック液晶相を急冷することで螺旋状分子配列を固定化したコレスティックガラス相を記録出来る感熱記録層と、光を吸収して発熱する光熱変換層とを少なくとも有して構成され、かつ前記光熱変換層は該層の記録情報に対応した照射光の吸収に基づく発熱を利用して感熱記録層への記録を行うとともに、該記録されたコレスティックガラス相を透過した感熱記録層側から入射された読み出し光を吸収する特性を有するものであることを特徴とする多色記録用光記録媒体および光記録装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱状態で形成したコレステリック液晶相を急冷することで螺旋状分子配列を固定化したコレステリックガラス相を記録出来る感熱記録層と、光を吸収して発熱する光熱交換層とを少なくとも有して構成され、かつ前記光熱交換層は該層の記録情報に対応した照射光の吸収に基づく発熱を利用して感熱記録層への記録を行うとともに、該記録されたコレステリックガラス相を透過した感熱記録層側から入射された読み出し光を吸収する特性を有するものであることを特徴とする多色記録用光記録媒体。

【請求項2】 請求項1記載の多色記録用光記録媒体に対して、記録する選択反射色に対応して照射光強度および照射時間を変化させることが可能な記録手段を有して構成され、かつ該照射光の照射光強度および照射時間の変化が下記数1の要件を満足して行われるものであることを特徴する光記録装置。

【数1】 I 1 > I 2  
T 2 > T 1

(I 1: 短波長側の選択反射色入1を記録する場合の照射光強度、I 2: 長波長側の選択反射色入2を記録する場合の照射光強度、T 1: 短波長側の選択反射色入1を記録する場合の照射時間、T 2: 長波長側の選択反射色入2を記録する場合の照射時間)

【請求項3】 請求項1記載の多色記録用光記録媒体に対して、記録する選択反射色に対応して一定の光強度の照射光および周期的な光強度変化を選択して照射光を照射することが可能な記録手段を有して構成され、かつ前記長波長側の選択反射色( $\lambda$ 2)を記録する場合には最大光強度 $I_{max}$ と最小光強度 $I_{min}$ を周期的に繰り返す照射光で記録し、短波長側の選択反射色( $\lambda$ 1)を記録する場合には、前記 $I_{max}$ と $I_{min}$ の平均値 $I_{ave}$ で一定の光強度を有する定常光で記録することを特徴する光記録装置。

【請求項4】 請求項1記載の多色記録用光記録媒体に対して、記録する選択反射色に対応して周期的な光強度変化をする照射光の周波数を変化させることが可能な記録手段を有して構成され、かつ短波長側の選択反射色を記録する時の照射光の周波数 $\nu$ 1と長波長側の選択反射色を記録する時の照射光の周波数 $\nu$ 2が、下記数2の要件を満足するものであることを特徴する光記録装置。

【数2】  $\nu$ 1 >  $\nu$ 2

( $\nu$ 1: 短波長側の選択反射色を記録する時の照射光の周波数、 $\nu$ 2: 長波長側の選択反射色入2を記録する時の照射光の周波数)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はコレステリック液晶性材料を用いた多色記録用光記録媒体および該媒体を用いた光記録装置に関する。

## 【0002】

【従来技術】 1. 特許第2767791号(ソニー)

「可逆的記録材料及びその記録方法」

等方相転移温度がガラス転移温度よりも高い高分子ネマチック液晶を主体とする光熱記録層が基体上に形成されてなり、前記光熱記録層の高分子ネマチック液晶のポリドメイン構造が凍結された可逆的記録材料に対し、バルス幅変調されたレーザ光を照射することにより段階的に等方相を形成し、これをガラス転移温度以下で凍結し、

10 階調記録することを特徴とする記録方法。  
2. 特開平11-24027(物質研)「書き換え可能なカラー画像記録媒体及びそれを用いた画像形成方法」分子量が2000以下で、ガラス転移温度が35度以上のコレステリック液晶化合物またはその混合物からなる記録材料において、コレステリック液晶状態より急冷することにより、その反射色を常温で長期間保存でき、さらに、液晶状態に戻せば繰り返し書き込むことが出来る。黒色塗料から成る光熱交換層を感熱層と基板との間に設け、レーザー光線の強度で加熱温度を変化させる。

20 ネオジウムYAGレーザーの第二高調波(発振波長532nm)を黒色塗料の塗っていない透明のガラス面から照射したところ照射部がオレンジ色に変化した。これを直ちに氷水に浸すとオレンジ色の画像が固定された。しかし、記録する色を変化させる方法に関しては記載されていない。

3. Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37(1998)  
pp. 6113-6114  
Laser Recording on a Solid Cholesteric Glass of Mediumu-Molecular-Weight Compound  
N. Tamaoki, T. Terai and H. Matuda

二枚のガラス基板に挟んだコレステリック液晶系フルカラー可逆記録材料に炭酸ガスレーザーで画像を記録する。ただし、光熱交換層は有しない。レーザー光強度を増加させると記録色は赤色から青色に変化した。一秒間の記録時間での解像度は約500μmであった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 コレステリック液晶系フルカラー可逆記録材料へのレーザー記録が検討されているが、炭酸ガスレーザーやYAGレーザーなどの比較的高価なレーザー装置が用いられており、装置の小型化や低コスト化が困難であるという問題が有った。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、少なくとも、加熱状態で形成したコレステリック液晶相を急冷することで螺旋状分子配列を固定化したコレステリックガラス相を記録出来る感熱記録層と、光を吸収して発熱する光

熱変換層とを有して構成され、記録情報に対応した照射光の光熱変換層での吸収に基づく発熱を利用して感熱記録層への記録が行なわれ、また、感熱記録層側から読み出し光を入射させ、記録したコレステリックガラス相を透過した前記入射光を前記光熱変換層で吸収させることによって記録部が選択反射色を示す多色記録用光記録媒体を提供することにある。この発明によると、光吸収層と光熱変換層を共通化するため、構成の簡略化が計られ、比較的安価な光照射装置により効率良く、かつ、コントラストの高い選択反射色による記録部が形成出来る多色記録用光記録媒体を提供することにより前記課題を解決することができた。本発明の具体的な光記録装置としては、例えば以下のものを挙げることができる。

【0005】第1の構成の光記録装置としては、前記多色記録用光記録媒体に対して、記録する選択反射色に対応して照射光強度および照射時間を変化させることができた記録手段を有して構成され、かつ該照射光の照射光強度および照射時間の変化が下記数3の要件を満足して行われるものであることを特徴する光記録装置にある。

【数3】 I 1 > I 2

T 2 > T 1

( I 1 : 短波長側の選択反射色入 1 を記録する場合の照射光強度、 I 2 : 長波長側の選択反射色入 2 を記録する場合の照射光強度、 T 1 : 短波長側の選択反射色入 1 を記録する場合の照射時間、 T 2 : 長波長側の選択反射色入 2 を記録する場合の照射時間 )

ただし、前記数3は、選択反射色入 1 と選択反射色入 2 の2色の関係について規定したものであるが、3色以上、例えば、選択反射色入 1 、選択反射色入 2 および選択反射色入 3 の3色の場合も、照射光強度 I 1 、 I 2 および I 3 と照射時間 T 1 、 T 2 および T 3 には、同様な関係が成り立つ。

【0006】第2の構成の光記録装置としては、前記多色記録用光記録媒体に対して、記録する選択反射色に対応して一定の光強度の照射光および周期的な光強度変化をする照射光を照射することが可能な記録手段を有する光記録装置であって、長波長側の選択反射色入 2 を記録する場合には最大光強度 I <sub>max</sub> と最小光強度 I <sub>min</sub> を周期的に繰り返す照射光で記録し、短波長側の選択反射色入 1 を記録する場合には、前記 I <sub>max</sub> と I <sub>min</sub> の平均値 I <sub>ave</sub> で一定の光強度を有する定常光で記録すること特徴する光記録装置にある。

【0007】第3の構成の光記録装置としては、前記多色記録用光記録媒体に対して記録する際に、記録する選択反射色に対応して周期的な光強度変化をする照射光の周波数を変化させることができた記録手段を有して構成され、かつ短波長側の選択反射色を記録する時の照射光の周波数レ 1 と長波長側の選択反射色を記録する時の照射光の周波数レ 2 が、下記数4の要件を満足するものであることを特徴とする光記録装置にある。

【数4】 レ 1 > レ 2

( レ 1 : 短波長側の選択反射色を記録する時の照射光の周波数、 レ 2 : 長波長側の選択反射色入 2 を記録する時の照射光の周波数 )

ただし、前記数4は、選択反射色入 1 と選択反射色入 2 の2色の関係について特定したものであるが、例えば、選択反射色入 1 、選択反射色入 2 および選択反射色入 3 の3色の場合も、同様に レ 1 > レ 2 > レ 3 の関係が成り立つ。

10 【0008】以下、本発明を図面に基づいて、詳細に説明する。図1に本発明の多色記録用光記録媒体の1構成例を示す。支持基板の上に、光熱変換層、少なくともサーモトロピック性のコレステリック液晶性化合物を含有した感熱記録層、透明な表面保護層とを形成する。また、コレステリック液晶の配向性向上や層間の接着性向上の目的で、各層の間に下地層や中間層を必要に応じて設けても良いが、光熱変換層と感熱記録層は熱伝導性を向上させるために直接接触していることが好ましい。

【0009】支持基板としては、一般的なプラスチックフィルムあるいはガラス板などを用いることが出来る。シート状の光記録媒体とする場合の支持基板の厚さは通常、50～500μm、好ましくは100～300μm程度とする。その他のディスプレイ装置や情報記録媒体とする場合は板状の剛体でも良く、支持体の厚さは特に限定されない。また、支持基板側から光記録する場合は照射光に対して透明である必要があるが、表面保護層側から光記録する場合は特に限定されない。

【0010】光熱変換層は光を吸収し発熱する役割をもつものであり、特開平7-186555などに例示されている。主な材料としては無機系材料と有機系材料とに大別できる。無機系材料としてはカーボンブラックやGe、Bi、In、Te、Se、Cr等の金属又は半金属及びそれを含む合金が挙げられ、これらは、真空蒸着法や粒子状の材料を樹脂等で接着して層状に形成される。

有機系材料としては吸収すべき光波長により各種の染料を適宜用いることができるが、光源として半導体レーザーを用いる場合には650～900nm付近に吸収を持つ近赤外吸収色素が用いられる。具体的には、シアニン色素、キノン系色素、インドナフトールのキノリン誘導体、フェニレンジアミン系ニッケル錯体、フタロシアニン系色素等が挙げられる。これらは通常、樹脂と併用して用いられる。光熱変換層に用いられる樹脂は上記の無機系材料、有機系材料を保持できるものであればその種類は特に制限されるものではなく、例えば下記のものが挙げられる。

【0011】熱可塑性樹脂としては、エチレン-塩ビ共重合樹脂、エチレン-酢ビ共重合樹脂、エチレン・酢ビ-塩ビグラフト重合樹脂、塩化ビニリデン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、酢酸ビニル樹脂、フェノキ

シ樹脂、ブタジエン樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリパラメチルスチレン、ポリアリルアミン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリフェニレンエーテル、ポリプロピレン、ポリメチルベンテン、メタクリル樹脂、アクリル樹脂などがある。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などがある。

【0012】これらの樹脂はそれぞれが共重合してもよいし、二種以上混合して用いても良い。無機系材料、有機系材料と樹脂との比率は95:5~5:95が好ましく、90:10~10:90がさらに好ましい。また、これらの樹脂に必要に応じて水酸基、カルボキシル基等の官能基を付与し、架橋剤を用いて熱、紫外線、電子線により架橋してもよい。なお、紫外線で架橋する場合にはさらにベンゾフェノン等の光重合開始剤を用いる。更に、前述の支持基板自体を上記光熱変換層材料で構成しても良い。

【0013】本発明では、この光熱変換層をコレステリック液晶などが示す選択反射色をコントラスト良く観察するための光吸収層としても利用することが1つの特徴である。種々の選択反射色を観察あるいは読み出しがためには、読み出し光として白色光を用い、光吸収層が黒色であることが好ましい。表面保護層としては、透明性に優れるプラスチックフィルムやガラスなどを用いることが出来る。表面保護層の厚さは1μm程度よりも厚いものが好ましい。これ以下に薄いと機械的強度が不足して保護層の破損が生じてしまう。表面側から接触して加熱する方法ではないので、厚さの上限値は特に規定しなくても良い。

【0014】感熱記録層としては、メモリ性がありコレステリック液晶相を固定化できるサーモトロピック液晶性化合物を含んでいれば、いずれも使用可能である。本発明では記録速度向上のために、分子量が900以上1万以下、好ましくは1000以上2000以下で分子量分布を持たないコレステリック液晶性化合物（以下、中分子コレステリック液晶とも言う）あるいはその混合物を用いることが特に好ましい。また、前記化合物あるいはその混合物は、ガラス転移温度が観測される場合は30°C以上であることが好ましい。但し、本発明の記録媒体及び装置を低温環境下のみで取り扱う場合には、T

gは特に限定されず、取り扱う環境の温度以上であれば良い。

【0015】図2に本発明で使用する中分子コレステリック液晶性化合物の相変化モデル図を示す。結晶相から加熱していくと融点以上で等方相となる。そこからコレステリック液晶相を示す温度範囲まで冷却すると、温度に応じた選択反射色を示すようになる。一般に、高温側で短波長の色を、低温側で長波長の色を示す材料が多い。ここで、80°C~150°C程度の比較的高温領域でコレステリック液晶相を示すことが好ましい。コレステリック液晶相から室温程度まで徐冷すると、結晶化して光散乱による白濁状態となる。この時、記録層が数十μm以下に薄い場合はほぼ透明として観測される場合もある。温度によって種々の選択反射色を示すコレステリック液晶相から室温程度まで一気に急冷すると、コレステリック液晶相の螺旋状分子配列をほぼ保持したガラス状固体（コレステリックガラス相）になり、その螺旋ピッチに依存した選択反射色が固定化される。この時、コレステリックガラス相に入射した光の内、選択反射されずに透過した波長の光を吸収するために光吸収層を設けることで、選択反射された波長の光のみが観測され、コントラストが向上する。また、等方相から室温程度まで冷却する時の急冷速度を変化させることで、コレステリックガラス相の選択反射色を変化させることも出来る。急冷速度が大きい場合には高温で出現する短波長の選択反射色を固定化でき、急冷速度が小さい場合には低温で出現する長波長の選択反射色を固定化出来る。

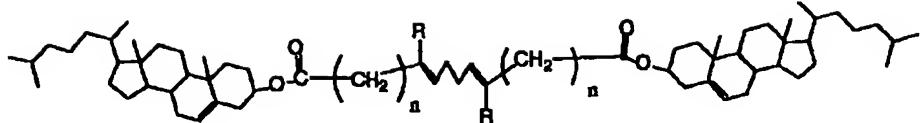
【0016】一度記録されたコレステリックガラス相を再び高温に加熱して等方相または液晶相に変化させることで、記録は消去され、別な冷却条件によって新たな情報を記録することにより、任意の選択反射色を示す記録部が可逆的に記録できる。コレステリックガラス相を100°C程度の温度に再加熱しても結晶化して白濁状態が記録できる。但し、材料によってはコレステリックガラス相から液晶相に直接転移する場合もある。ここで、中分子コレステリック液晶性化合物の分子量が900より小さいと急冷条件でも結晶化が起ってしまい、コレステリックガラス相が固定されない場合がある。これは、急冷に伴う分子の再配向が早いためと考えられる。また、分子量が1万より大きいと1画素が数百ミリ秒程度以下での実用的な記録や消去が困難になる場合がある。

【0017】本発明で用いられる中分子コレステリック液晶性化合物の例を下記【化1】および【化2】で示すが、上記のコレステリックガラス相の記録特性を示すものならば、この化合物に限定されない。

【0018】

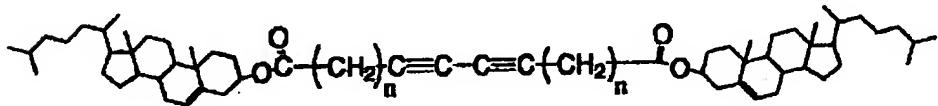
【化1】

7



8

【化2】



【0019】感熱記録層の厚さは、好ましくは0.5~50μm、さらには好ましくは1~20μmの範囲である。感熱記録層が薄すぎると最大反射が得られる波長における反射率が低くなるため表示画像のコントラストが低下し、厚すぎると感熱記録層内の光吸収加熱および冷却条件が不均一になってしまい、反射色の色ムラや白濁が生じてしまう場合がある。なお、感熱記録層は、選択反射を示す液晶性化合物だけで構成することが好ましいが、バインダ樹脂やスペーサー粒子を含有するものであってもよい。バインダ樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリエスチルなどが挙げられる。スペーサー粒子としては、一般的な液晶ディスプレイ用に用いられるものが使用できる。選択反射波長は、通常、400~700nm程度の可視光領域に存在することが好ましく、この場合、人間が視認することができる。ただし、機械により読み取る場合などは、紫外領域や赤外領域に選択反射波長が存在していてもよい。

【0020】次に上記多色記録用光記録媒体に対する光記録方法について説明する。照射光の発生装置としては、光熱変換層が吸収できる波長の光の強度を時間的および空間的に変調できる装置ならば特に制限されるものではない。特に、比較的小型化と低コスト化が可能な数十mW程度の半導体レーザー装置を用いることが好ましい。多色記録用光記録媒体の感熱記録層が結晶化してほぼ透明状態の場合、記録媒体は黒色に見える。この状態を初期化状態とする。ここに図3(イ)のように表面保護層側から記録光としてパルス状のレーザー光などをレンズ系で集光して照射すると、感熱記録層を透過した光は光熱変換層の界面近傍で吸収され発熱する。この発熱によって感熱記録層が瞬時に等方相まで加熱される。照射終了後、周囲の非加熱部との温度差によって冷却される。この時の冷却速度の大小によって、記録されるコレステリックガラス相の選択反射色が変化する。非加熱部の温度は記録媒体自体や雰囲気の温度で決定されるため、記録部の加熱条件を変化させることによって、急冷速度を変化させることが出来る。加熱温度や自然冷却速度は、光熱変換層の光熱変換効率、感熱記録層への熱伝導効率、照射光強度、照射時間などで変化する。

\* 【0021】記録の読み出しには図3(ロ)のように表面保護層側から読み出し光を照射する。記録部では読み出し光の波長成分の内、選択反射波長の円偏光の片方(右偏光あるいは左偏光)のみが反射される。残りの円偏光成分と他の波長成分はコレステリックガラス相を透過して光熱変換層で吸収される。一方、非記録部では読み出し光のほとんどが結晶相の感熱記録層を透過して光熱変換層で吸収されるため、記録部とのコントラストが得られる。この時、読み出し光の光強度は、記録時の光強度に比べて十分小さいため、光吸収による発熱は無視できる。また、記録部を目視観察するような場合、種々の波長の選択反射色を観察するためには、読み出し光として白色光を用いることが好ましい。但し、機械的に情報を読み取る場合などは、少なくとも記録部の選択反射波長を含んでいれば良い。

【0022】次に、記録色を変化させる方法及び装置について説明する。本発明者らは、感熱記録層の加熱温度を変化させるために、記録光の照射時間を一定にして照射光強度を変化させた場合には、記録部の面積は大きく変化するが記録色の変化は小さく、多色記録は困難であることが分かった。逆に、照射光強度を一定にして照射時間を変化させた場合には、記録色は青色から赤色まで大きく変化したが、記録部の面積自体も数倍に変化してしまうことが分かった。本発明者らは前記の知見に基づいて、以下に示すような光記録装置に到達することができた。

【0023】前記第1の構成の光記録装置では、照射光強度Iと照射時間Tを同時に制御することで、記録部の選択反射色は大きく変化させるが、記録部の面積変化は小さくすることが出来る。この時、短波長側の選択反射色(λ1)を記録する場合には、大きな照射光強度(I1)で短い照射時間(T1)とする。逆に、長波長側の選択反射色(λ2)を記録する場合には、比較的小さな照射光強度(I2)で比較的長い照射時間(T2)とする。すなわち、I1>I2かつT1<T2の条件を満たすことで、記録する色によって記録部の大きさが変化してしまう現象を低減することが出来る。

【0024】図4および図5に本装置による記録原理の推測図を示す。図4の横軸は空間位置、縦軸は記録層の温度を

示す。また、図6には2つの記録パターンに対応した半導体レーザーの駆動電流パターンを示す。駆動電流値Eと照射光強度Iは正比例の関係ではないが大小関係の相関は有る。大きな光強度I<sub>1</sub>で短時間照射した直後(t=t<sub>1</sub>)の温度分布を考えた場合、熱拡散が十分に起きていないため、図4のXのように比較的小さな範囲内に高温部分が集中して発生したシャープな温度分布をしていると考えられる。この時、記録層の温度がある閾値(例えばコレステリック液晶の等方相転移温度:T<sub>c</sub>)を越えた範囲aが記録部になる。ここで記録部と非記録部の温度差が大きいため、熱拡散による急冷が起り、t=t<sub>1</sub>+ $\alpha$ 時点では破線のようなブロードな分布になると考えられる。記録部の温度変化を $\Delta T_1$ とした場合、急冷速度は約 $\Delta T_1/\alpha$ になる。これは図5のMに接した太破線の傾きが大きのことに対応しており、短波長色を選択反射するコレステリックガラス相が記録される。また、光強度は同じで、照射時間のみを長くした場合、熱の蓄積と拡散によって冷却速度が小さくなるため、長波長色を選択反射するコレステリックガラス相を記録することが出来る。しかし、非常に大きな範囲で高温部が発生し、記録部の面積が大きくなるという不具合が発生する(図示しない)。

【0025】そこで、本発明のように小さな光強度I<sub>2</sub>で長時間照射した直後(t=t<sub>2</sub>)では、熱拡散が十分起きているが加熱温度は低いため、図4のYのように大きな範囲内に比較的低温部分が発生したブロードな温度分布をしていると考えられる。この時、記録層の温度がある閾値T<sub>c</sub>を越える範囲aが図4のXとほぼ同じになるように光強度と照射時間を調整することで、記録部の面積を等しく設定することができる。この場合は、記録部と非記録部の温度差は比較的小さいため、記録部内の温度はゆっくりと低下し、t=t<sub>2</sub>+ $\alpha$ 時点でも破線のようなブロードな分布に落ち着くと考えられる。記録部の温度変化を $\Delta T_2$ とした場合、急冷速度は約 $\Delta T_2/\alpha$ になる。これは図5のNに接した太破線の傾きが小さいことに対応しており、長波長色を選択反射するコレステリックガラス相を記録することができる。前記のような設定を行うと、記録部の面積をほぼ一定にしたまま、異なる選択反射色の記録部を形成できる光記録装置を提供することができる。上記の方法は、記録部を独立したドットの集合で形成する場合には有効な方法であるが、画像記録のように連続的なライン状の記録部を形成する場合には適用できないという問題がある。

【0026】そこで、本発明の光記録装置としては、記録する選択反射色に対応して定常的な光強度の照射光あるいは周期的な光強度変化をする照射光を発生する装置であって、長波長側の選択反射色入2を記録する場合には最大光強度I<sub>max</sub>と最小光強度I<sub>min</sub>を周波数レ<sub>2</sub>で繰り返す周期的な光強度変化をする照射光で記録し、短波長側の選択反射色入1を記録する場合には、前記I

I<sub>max</sub>とI<sub>min</sub>の平均値I<sub>ave</sub>の光強度を有する定常光で記録する構成のものが挙げられる(前記第2の構成の記録装置に相当)。前記光記録装置では、長波長色を記録するために比較的小さな周波数レ<sub>2</sub>の一定時間照射でオレンジ色のような長波長色が記録できるように駆動電流のA<sub>max</sub>およびA<sub>min</sub>を適宜設定することが出来る。また、短波長色を記録するためには、駆動電流値がA<sub>ave</sub>の定常光を同一時間照射すれば良い。ライン状に連続的に照射する場合でも、同様な効果が得られ、線幅がほぼ同じで、選択反射色が異なる記録ラインを得ることが出来る。

【0027】図7に周期的な光強度変化をさせるためのレーザー駆動電流の概要図を示す。図7の周波数レ<sub>1</sub>およびレ<sub>2</sub>は駆動電流を矩形波的に変化させた例であり、最大電流値をA<sub>max</sub>、最小電流値をA<sub>min</sub>、その平均値をA<sub>ave</sub>とした。図7の定常光は駆動電流値がA<sub>ave</sub>であり、前記第一の構成の光記録装置で採用する記録光に相当する。

【0028】前記第3の構成の光記録装置では、長波長色の記録動作は前記第2の構成の装置と同一であるが、短波長色を記録する場合には定常光ではなく、大きな周波数レ<sub>1</sub>の同一時間照射すれば良い。すなわち、周波数変調のみで異なる選択反射色を記録することができる。この現象の理由は明らかでないが、光吸収による発熱と熱拡散による冷却の繰返し間隔が異なることにより、発熱と冷却のバランスが異なり、最終的な冷却速度が異なるためと考えられる。レーザー光を照射したまま記録媒体を等速移動させてライン状の記録部を形成した場合も、レ<sub>1</sub>では短波長色のライン、レ<sub>2</sub>では長波長色のラインが記録できた。但し、照射光の周波数が小さく、記録媒体の移動速度が速い場合は、完全なライン状では無く、ドットがつながったようになる場合があるため、記録条件を最適化する必要がある。ここでは、矩形波を例示したが、サイン波や三角波を用いることも出来る。

【0029】上記の記録を消去するためには、コレステリックガラス相を結晶化させる。結晶化させるために、前述したように一度等方相まで加熱してから徐冷する方法と、コレステリックガラス相から直接結晶化する方法がある。加熱手段としては、記録用の光源を用いても良いし、消去用の光源や発熱体を用いても良い。ただし、表面保護層側からの照射光によって発熱させる場合は、照射光の波長が記録部の選択反射波長と異なることが好ましい。波長が同じ場合は照射光の円偏光成分の半分が反射されてしまうため、効率良く加熱することが出来ない。記録部を部分的に消去する場合は、強い光強度のレーザー光などで長時間加熱し、徐冷条件を実現することが好ましい。記録媒体の全体を一度に消去するような場合には、ホットローラやホットプレートなどの発熱体を直接接触させて加熱徐冷しても良いし、赤外線装置

## 11

【0030】図8に本発明の光記録装置の1構成例を示す。光記録媒体は全体消去用のヒーターを介して移動ステージに取り付けられている。半導体レーザー光はレンズ系を通して記録媒体内の光熱変換層に集光される。レーザー光はパルスジェネレーター、駆動装置などを介して記録動作制御装置により光強度、照射時間、周波数などが制御される。また、記録動作制御装置によって移動ステージの動きと消去用ヒーターの動作も制御される。レーザー光の照射パターンと移動ステージの動きを同時に制御することで二次元的な記録パターンが形成される。記録部前面を一度に消去する場合には、消去用ヒーターのみを動作させて結晶化温度まで加熱する。

## 【0031】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。

## 【0032】実施例1

支持基板として厚さ75μmのポリエーテルイミドフィルムを用い、その表面に光熱変換層としてポリエステル/ニトロセルロース中にカーボンブラックを含有した黒色塗料を塗布したフィルム（住友ベークライト製スマライトFS1401）を用いた。表面保護層として厚さ25μmのポリエーテルサルファンフィルム（住友ベークライト製スマライトFS1300）を用いた。この支持基板の黒色塗料上にコレステリック液晶化合物[Dicaloholesteryl 10, 12-Docosadiynedioate、〔化2〕(n=8)]を適量載せて130℃に加熱したホットプレート上に30秒間の載せて充分に加熱溶融させた。溶融状態で表面保護層を被せ、130℃に加熱した対向ホットプレートを載せて1\*

## 12

\* kg/cm<sup>2</sup>の圧力で均一に加圧しながら膜厚約10μmに伸ばした。その後、5℃/minの速度で徐々に冷却して記録層を結晶化させて初期化した。この状態の記録媒体の表面保護層側から入射した光の反射率は0.6%程度であり、光熱変換層の黒色が下地色として見えるシート状の多色記録用光記録媒体を得た。

【0033】光記録装置としては、三菱電機製半導体レーザーTYPE1012R-01（波長λp=690nm）を用いた。駆動電流が70mA時、試料面での光強度が約10mWとなるように光学系などを設定した。

記録媒体の表面保護層側からレーザー光を照射するように媒体をセットした。ビーム形状は梢円形であった。各記録動作毎に媒体を移動させ、結晶化した部分にコレステリックガラス相の記録部を形成した。表1に駆動電流と照射時間による記録ドットの色と大きさの変化を示す。個々の記録部を顕微鏡で拡大観察し、色は目視で主観評価した。ドットの大きさは梢円状の長径を測定した。表1より、75mAで0.33秒、60mAで0.125秒、55mAで1秒のように本発明の記録条件を満たすように各条件を設定することで、記録部の大きさが55～60μm程度とほぼ一定で、青色、青緑色、オレンジ色の異なる色のドットを記録することが出来た。また、この記録媒体の表面に100℃に加熱したプレートを2秒間接触させることで、記録部を同時に消去することが出来た。

## 【0034】

【表1】

駆動電流 照射時間	50mA	55mA	60mA	65mA	70mA	75mA
0.033秒	記録できず	記録できず	青 30μm	青 45μm	青 50μm	青 55μm
0.125秒	記録できず	青 40μm	青緑 60μm	青緑 80μm	青緑 90μm	青緑 105μm
1秒	青 15μm	オレンジ 60μm	オレンジ 80μm	オレンジ 95μm	白 110μm	白 115μm

## 【0035】比較例1

表1のように駆動電流を60mAで一定にし、照射時間のみを変化させた場合、異なる色を記録することが出来たが、同時にドットの大きさも30μmから80μmまで変化してしまった。

## 【0036】実施例2

実施例1と同様な多色記録用光記録媒体および光記録装置を用いた。さらに、パルスジェネレーターを用いて、照射光を周波数変調出来るようにした。本実施例では図7に示したような周波数2の矩形波状および定常的な駆動電流を用いた。媒体の位置を固定し、矩形波電流の最大値A<sub>max</sub>を75mA、最小値A<sub>min</sub>を50mA、

※として、5Hzの周波数で駆動したレーザー光を1秒間照射したところ、90μmの大きさのオレンジ色ドットが記録された。別の位置に75mAと50mAの平均値A<sub>ave</sub>である63mAの定常光を1秒間照射したところ、90μmの大きさの青色ドットが記録された。

## 【0037】実施例3

実施例2と同様な多色記録用光記録媒体および光記録装置を用いた。さらに、XY方向への移動が制御可能なステージを用い、記録媒体を移動させて連続的な記録が出来るようにした。記録媒体を0.75mm/秒の速度で移動させ、矩形波電流の最大値A<sub>max</sub>を75mA、最小値A<sub>min</sub>を36mAとして、20Hzの周波数で駆

13

動したレーザー光を照射し続けたところ、 $50\mu\text{m}$ の線幅のオレンジ色ラインが記録された。別の位置に $75\text{mA}$ と $36\text{mA}$ の平均値 $A_{ave}$ である $55\text{mA}$ の定常光を照射し続けたところ、 $50\mu\text{m}$ の線幅の青色ラインが記録された。

## 【0038】実施例4

実施例3と同様な多色記録用光記録媒体および光記録装置を用いた。本実施例では図7に示したような周波数レ1およびレ2の矩形波状の駆動電流を用いた。媒体の位置を固定し、矩形波電流の最大値 $A_{max}$ を $75\text{mA}$ 、最小値 $A_{min}$ を $50\text{mA}$ として、 $5\text{Hz}$ の周波数で駆動したレーザー光を1秒間照射したところ、 $90\mu\text{m}$ の大きさのオレンジ色ドットが記録された。別の位置に駆動周波数のみを $200\text{Hz}$ に変化させて1秒間照射したところ、 $85\mu\text{m}$ の大きさの青色ドットが記録された。僅かにドット径が変化したが、実用上問題ない変化であった。

## 【0039】実施例5

実施例3と同様な多色記録用光記録媒体および光記録装置を用いた。記録媒体を $0.75\text{mm}/\text{秒}$ の速度で移動させ、矩形波電流の最大値 $A_{max}$ を $75\text{mA}$ 、最小値 $A_{min}$ を $36\text{mA}$ として、 $20\text{Hz}$ の周波数で駆動したレーザー光を照射し続けたところ、 $50\mu\text{m}$ の線幅のオレンジ色ラインが記録された。別の位置に $200\text{Hz}$ で同様に照射し続けたところ、 $45\mu\text{m}$ の線幅の青色ラインが記録された。僅かにライン幅が変化したが、実用上問題ない変化であった。

## 【0040】

## 【効果】1. 請求項1

比較的安価で小型な光照射装置により効率良く、コントラストの高い選択反射色を示す記録部を形成出来る。

## 2. 請求項2

記録部の面積をほぼ一定にしたまま、異なる選択反射色の記録部を形成出来る。

14

## 3. 請求項3~4

ライン状の記録部を形成する場合にも対応することが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用できる多色記録用光記録媒体の1構成例を示す図である。

【図2】本発明で使用する中分子コレステリック液晶性化合物の相変化モデル図である。

【図3】本発明の多色記録用光記録媒体の記録と読み出し時の原理を示す図である。

(イ) 記録時の原理の推測図である。

(ロ) 読み出し時の原理の推測図である。

【図4】本装置による記録原理の推測図である。

【図5】本装置による記録原理の推測図である。

【図6】2つの記録パターンに対応した半導体レーザーの駆動電流パターンを示す図である。

【図7】周期的な光強度とレーザー駆動電流との関係を示す図である。

【図8】本発明の光記録装置の概略図である。

## 【符号の説明】

X 比較的小さな範囲内に高温部分が集中して発生したシャープな温度分布をしている領域

Y 大きな範囲内に比較的低温部分が発生したプロードな温度分布をしている領域

M 比較的小さな範囲内に高温部分が集中して発生したシャープな温度分布をしている領域

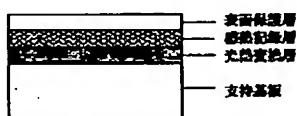
N 大きな範囲内に比較的低温部分が発生したプロードな温度分布をしている領域

$A_{max}$  駆動電流を矩形波的に変化させた場合の最大電流値

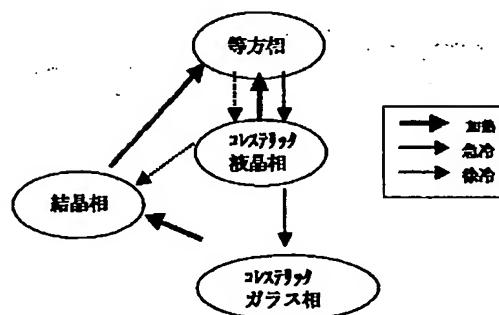
$A_{min}$  駆動電流を矩形波的に変化させた場合の最小電流値

$A_{ave}$  駆動電流を矩形波的に変化させた場合の電流平均値

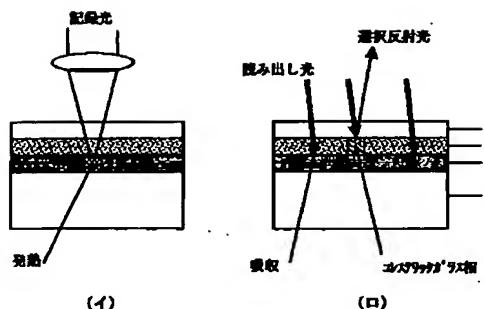
【図1】



【図2】



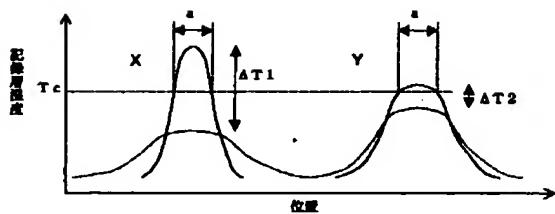
【図3】



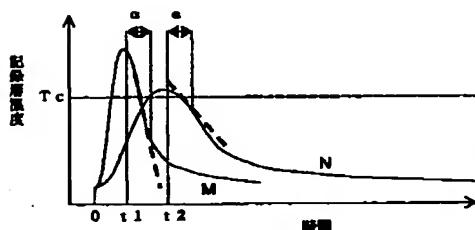
(イ)

(ロ)

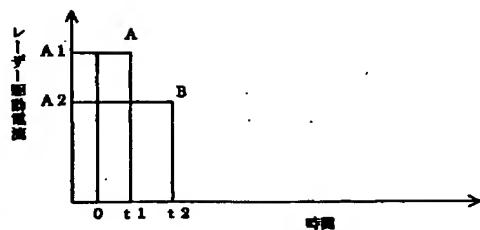
【図4】



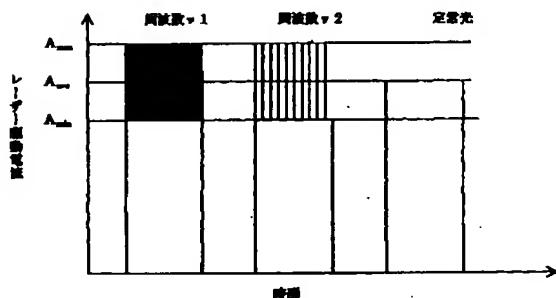
【図5】



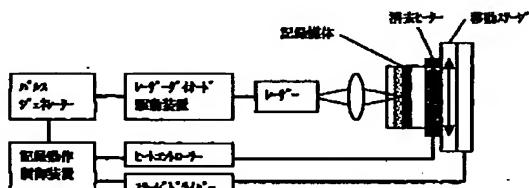
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
G 11 B 7/24 識別記号 538

F I  
B 41 M 5/26

マークト (参考)  
S

(71) 出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 二村 恵朗  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
豊島 伸朗

(74) 上記3名の代理人 100094466  
弁理士 友松 英爾 (外1名)  
(72) 発明者 杉本 浩之  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 玉置 信之  
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質  
工学工業技術研究所内

(72)発明者 松田 宏雄

茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質  
工学工業技術研究所内

F ターム(参考) 2H088 EA62 GA03 HA28 KA04 KA22

MA02 MA20

2H111 HA07 HA14 HA23 HA35

5D029 JA04 MA01

5D090 BB09 BB15 CC01 DD01 EE01

KK03 KK05 KK06